

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-283791

(43)Date of publication of application : 21.11.1990

(51)Int.Cl.

C09K 11/68

C09K 11/08

H01J 61/44

(21)Application number : 01-331483

(71)Applicant : GTE PROD CORP

(22)Date of filing : 22.12.1989

(72)Inventor : KASENGA ANTHONY F  
SIGAI A GARY  
PETERS THOMAS E  
HUNT ROGER B

(30)Priority

Priority number : 88 288660

Priority date : 22.12.1988

Priority country : US

**(54) FIRING AND MILLING METHOD FOR PRODUCING MANGANESE ACTIVATED ZINC SILICATE PHOSPHOR**

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the fluorescent luminance of a zinc silicate phosphor by mixing ZnO, silicic acid, an Mn source, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>F, W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and silica and firing the resultant mixture in a nitrogen atmosphere and then in the air.

CONSTITUTION: ZnO, silicic acid, an Mn source (e.g. MnCO<sub>3</sub>), NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>F, W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 0.01–1.0 wt.% colloidal silica having a surface area of 50–410 m<sup>2</sup>/g are dry blended in a molar ratio of (Zn+Mn)/Si of 1.95–2.02. The resultant mixture is baked in a nitrogen atmosphere at 1,200–1,300° C for about 2.5 hr to give a phosphor, which is then milled for 60–120 min and fired in the air at 1,175–1,275° C to diffuse W and Mn to the surface of the phosphor particles.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-283791

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

C 09 K 11/68  
11/08  
H 01 J 61/44

識別記号

CQC

B  
L

庁内整理番号

7043-4H  
7043-4H  
8943-5C

⑭ 公開 平成2年(1990)11月21日

審査請求 未請求 請求項の数 18 (全11頁)

⑮ 発明の名称 マンガンで活性化した珪酸亜鉛蛍光体の製造のための焼成及びミリング処理方法

⑯ 特 願 平1-331483

⑰ 出 願 平1(1989)12月22日

優先権主張 ⑱1988年12月22日 ⑲米国(US) ⑳288660

㉑ 発 明 者 アントニー・エフ・カ 米国ペンシルベニア州トワンダ、ヨーク・アベニュー331  
センガ

㉒ 出 願 人 ジー・ティー・イー・ 米国デラウェア州ウィルミントン、ウエスト・テンス・ス  
プロダクツ・コーポレ トリート100  
イション

㉓ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

マンガンで活性化した珪酸亜鉛蛍光体の製造の  
ための焼成及びミリング処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) マンガンで活性化された珪酸亜鉛蛍光体の  
製造方法であって、

a) 実質上、酸化亜鉛、珪酸、マンガン源、塩化  
アンモニウム、フッ化アンモニウム、酸化タング  
ステン及びシリカからなる成分混合物であって、  
 $Zn + Mn / Si$  のモル比が約1.95～約2.02  
であり、上記シリカがコロイドであり且つ約50  
～約410  $m^2/g$  の表面積を有し、上記コロイドシ  
リカが上記混合物の約0.01～約1.0重量%を構  
成している上記混合物をドライブレンドし、

b) 得られる成分のドライブレンドを、窒素雰  
囲気中で、約1200℃～約1300℃の温度で上  
記蛍光体を生成するのに十分な時間焼成し、

c) 上記蛍光体を、空気中で、約1175℃～約  
1275℃の温度で、タングステン及びマンガン  
を蛍光体粒子の表面上に拡散させるのに十分な時  
間で焼成することを含む上記方法。

(2) 上記  $Zn + Mn / Si$  のモル比が約1.97  
～約1.99である請求項1に記載の方法。

(3) 上記シリカが上記混合物の約0.03～約0.  
3重量%でできている請求項1に記載の方法。

(4) 上記シリカの表面積が約100～約300  
 $m^2/g$ である請求項1に記載の方法。

(5) 上記表面積が約175～約225  $m^2/g$ であ  
る請求項4に記載の方法。

(6) 上記蛍光体粒子を酸化アルミニウムの連続  
被覆で被覆して、上記蛍光体粒子上に酸化アルミ  
ニウムの連続被覆を有するマンガンで活性化され  
た珪酸亜鉛蛍光体を形成して、被覆をしないで製  
造された蛍光体を超える改善された持続を上記蛍  
光体に備えさせる工程を更に含む請求項1に記載  
の方法。

(7) 上記被覆された蛍光体を空気雰囲気中で約

700℃～約850℃の温度で約15分～約20時間の時間でアニールしてアニールされた蛍光体を形成する請求項6に記載の方法。

(8) マンガンで活性化された珪酸亜鉛蛍光体を製造する方法であって、

a) 実質上、酸化亜鉛、珪酸、マンガン源、塩化アンモニウム、フッ化アンモニウム、酸化タングステン及びシリカからなる成分混合物であって、 $Zn + Mn / Si$ のモル比が約1.95～約2.02であり、上記シリカがコロイドであり且つ約50～約410 $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有し、上記コロイドシリカが上記混合物の約0.01～約1.0重量%を構成している上記混合物をドライブレンドし、

b) 得られる成分のドライブレンドを、窒素雰囲気中で、約1200℃～約1300℃の温度で上記蛍光体を生成するのに十分な時間で焼成し、

c) 得られる蛍光体を約60分間～約120分間ミリング処理し、

d) 得られるミリング処理した蛍光体を、空气中で、約1175℃～1275℃の温度で、タング

ステンを焼成する請求項13に記載の方法。

(15) 請求項1に従い製造されたマンガンで活性化された珪酸亜鉛蛍光体。

(16) 請求項8に従い製造されたマンガンで活性化された珪酸亜鉛蛍光体。

(17) 内部壁を有する光透過性容器、該容器内の不活性なイオン化可能なガス及び水銀充填物から構成される蛍光ランプであって、上記光透過性容器の上記壁が蛍光体のブレンドの少なくとも一層で被覆され、上記蛍光体のブレンドが請求項15に記載の少なくとも一種の蛍光体を含み、上記蛍光体が上記蛍光体の各々の粒子上に酸化アルミニウムの連続被覆を有する上記蛍光ランプ。

(18) 内部壁を有する光透過性容器、該容器内の不活性なイオン化可能なガス及び水銀充填物から構成される蛍光ランプであって、上記光透過性容器の上記壁が蛍光体のブレンドの少なくとも一層で被覆され、上記蛍光体のブレンドが請求項16に記載の少なくとも一種の蛍光体を含み、上記蛍光体が上記蛍光体の各々の粒子上に酸化アルミ

ステン及びマンガンを蛍光体粒子表面に拡散するのに十分な時間で焼成することを含む上記方法。

(9) 上記 $Zn + Mn / Si$ のモル比が約1.97～約1.99である請求項8に記載の方法。

(10) 上記シリカが上記混合物の約0.03～約0.3重量%でできている請求項8に記載の方法。

(11) 上記シリカの表面積が約100～約300 $\text{m}^2/\text{g}$ である請求項8に記載の方法。

(12) 上記表面積が約175～約225 $\text{m}^2/\text{g}$ である請求項11に記載の方法。

(13) 上記蛍光体粒子を酸化アルミニウムの連続被覆で被覆して、上記蛍光体粒子上に酸化アルミニウムの連続被覆を有するマンガンで活性化された珪酸亜鉛蛍光体を形成して、被覆しないで製造された蛍光体を超える改善された持続を上記蛍光体に備えさせる工程を更に含む請求項8に記載の方法。

(14) 上記被覆された蛍光体を空気雰囲気中で約700℃～約850℃の温度で、約15分～約20時間の時間アニールしてアニールされた蛍光

ランプを有する上記蛍光ランプ。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、蛍光体が作られる出発成分と高表面積のコロイドシリカ源がブレンドされている、マンガンで活性化した珪酸亜鉛蛍光体を製造する方法に関する。この方法は高品質の蛍光体の輝度の再現可能な発生をもたらす。更にブレンド時間が減じられ、用いることが出来る $Zn + Mn / Si$ モル比における適応性が増大する。これは配合及びブレンドにおける一層の適応性及び蛍光体の製造における一層良好な再現性を許容する。蛍光体を再焼成またはミリング処理してから焼成することが出来、これは蛍光を更に増加することになる。上記蛍光体を被覆し又は被覆してからアニールして、蛍光体をランプ中に用いたときに蛍光体の持続性または寿命を改善することができる。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

発明の背景

マンガンを活性化した珪酸亜鉛蛍光体の製造において良好な反応を達成するために、過剰の珪酸がフラックスと長時間ブレンドされ、長時間の焼成がされる。この蛍光体は高い蛍光効率に必要な高いマンガンを濃度を要し、特に亜鉛成分との良好なブレンドを達成するのが困難である。時々、これらの方法により製造された蛍光体は茶色または黄色の変色及び極めて弱い蛍光のランプをもたらす。これは場合により亜鉛成分に組み込まれていないマンガンの微細な痕跡が原因となる。

マンガンを活性化した珪酸亜鉛蛍光体は米国特許第2,109,984号、2,206,280号、2,210,087号、2,222,509号、2,241,030号、2,245,414号、2,247,142号、2,544,99号及び3,416,019号中に開示されている。

マンガンを活性化した珪酸亜鉛蛍光体に関する他の問題は蛍光ランプの持続性が比較的乏しいことである。すなわち、蛍光体の光出力またはルーメン/ワットがランプ寿命の間に望ましい値より

化アルミニウムの連続被覆で被覆して蛍光体の持続を改善することが出来る。

本発明の別の態様に従えば、上記蛍光体を組み込んだ蛍光ランプが提供される。

#### 詳細な説明

本発明を、本発明の別の目的、利点及び可能性とともに一層よく理解するために、後記図面及び本発明のいくつかの態様の記載との関係で以下の記載及び特許請求の範囲が参照される。

本発明の方法により製造された蛍光体は式：



を有するマンガンを活性化された珪酸亜鉛である。

蛍光体製造の第1工程は次に焼成して蛍光体を生じる出発成分の混合物をドライブレンドすることである。出発成分は酸化亜鉛、珪酸、マンガンを、好ましくは炭酸マンガンを、並びに塩化アンモニウム、フッ化アンモニウム及び酸化タングステンのようなフラックスである。酸化タングステンは米国特許第4,728,450号に記載されている

一層大きな程度で減少する。

#### 発明の要約

発明の一態様に従えば、マンガンを活性化した珪酸亜鉛蛍光体が提供され、そして、本質的に酸化亜鉛、珪酸、マンガンを、塩化アンモニウム、フッ化アンモニウム、酸化タングステン及びシリカからなる成分混合物をドライブレンドし、ここで  $\text{Zn} + \text{Mn} / \text{Si}$  モル比が約1.95～2.02であり、シリカがコロイドであり約50～約410  $\text{m}^2/\text{g}$  の表面積を有し、上記コロイドシリカが約0.01～約1.0重量%を構成し、窒素雰囲気中約1200～約1300度の温度で上記蛍光体を生じるのに十分な時間で上記ブレンドを焼成し、そして上記蛍光体を空気中で約1175～約1275度の温度でタングステン及びマンガンを蛍光体粒子の表面に拡散するのに十分な時間焼成することを含む上記マンガンを活性化した珪酸亜鉛蛍光体の製造方法が提供される。上記の焼成工程の間に、蛍光体を約60～120分間ミリング処理して蛍光を増大することができる。上記蛍光体は酸

ように蛍光体の持続性を改善する。この混合物の典型的な組成物を後の実施例中に挙げる。 $\text{Zn} + \text{Mn} / \text{Si}$  モル比は約1.95～2.02である。上記成分にさらにコロイドシリカ源を加えて混合物を作成する。上記混合物中のこのシリカの含有量は約0.01重量%～約0.1重量%の範囲であり、好ましくは約0.03重量%～約0.3重量%の範囲である。このシリカ含有量の範囲は、得られる蛍光体を蛍光ランプ中で試験したときに蛍光体が再現可能な輝度を有することを可能にする。シリカはコロイドであり、高い表面積により特徴づけられる。上記表面積は約50～410  $\text{m}^2/\text{g}$  であり、好ましくは約100～約300  $\text{m}^2/\text{g}$  であり、最も好ましくは約175～約225  $\text{m}^2/\text{g}$  である。このタイプのシリカの好ましい源は商標名“Aerosil”のもとでデグサ・インコーポレーテッド（ニューヨーク州、ニューヨーク）により製造されている。デグサによる技術抄録に従えば、Aerosil は気相中で4塩化ケイ素を燃焼（flame）加水分解することにより製造されたコロイドのシリカであ

る。Aerosil はその名の後番号により示されるような種々の表面積のものが提供される。本発明の目的に特に適したものは、約  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$  の高い表面積及び約 12 ミリミクロンの一次粒子粒度を有する Aerosil 200 である。これは普通でない電氣的及び光学的特性を有する極めて純粋なシリカである。

その後、得られるブレンドした混合物を窒素中で約  $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$  の温度で、好ましくは約  $1250^\circ\text{C}$  で十分な時間、好ましくは約 2.5 時間焼成して蛍光体を生成する。

得られる蛍光体をこの時点で分解または粉砕して一層小さい片または粒子にすることが出来る。

その後、得られた蛍光体を空気中で約  $1175^\circ\text{C} \sim 1275^\circ\text{C}$  の温度で上記蛍光体の粒子表面にタングステン及びマンガンを拡散するのに十分な時間焼成する。この工程を、“再焼成”工程と呼ぶ。

上記蛍光体を好ましくは程度のミリング処理にかけ蛍光体粒子の表面をクリーンにし且つ表面に

存在するマンガンを除去する。程度のミリング処理とはミリング処理の時間が比較的短いことを意味し、すなわち、典型的には上記時間が約 20 ～ 約 30 分間である。上記ミリング処理をクエン酸水中で行なうのが好ましい。ミリング処理した材料を水で洗浄し、戸過し、乾燥し、そしてふるい分けのような分級を行なって用途に望ましい粒度を得る。この一連のミリング処理、洗浄、及び分級の工程の少なくとも一回は、蛍光体の用途のための製造時の蛍光体の仕上げと呼ばれる。ミリング処理は当業界で周知の方法に従い行なわれる。

上記のようにコロイドシリカを上記配合物のブレンドに添加することは一層緊密なブレンドを達成し、蛍光ランプ中で評価したときに、再現可能な且つ高品質の蛍光体ロットをもたらす。第 1 表は混合物中 0.1 重量%のコロイドシリカにより製造した 9 つのロットに関するランプのデータを示す。上記データはブレンドした混合物を焼成した後、程度のミリング処理工程にかけた材料に関して得られる。蛍光体の 2 回目の焼成または再焼成

工程は行なっていない。0 時間で約 5000 ルーメンを超えるものが 9 つのロットのうち 6 つで達成され (1-1、1-4、1-5、1-6、1-7 及び 1-8)、残る 3 つのロットは 0 時間で約 4900 ルーメンより高い光度を達成した。また、第 1 表は、この高い光度が正規の時間の半分の時間でドラムブレンドして (DB、8 時間) または V-ブレンド (好ましいブレンド技術) して、より低い NH<sub>4</sub>F 濃度 (1/2、1/4) で達成されることを示している。これらの結果はコロイドシリカを用いないで配合した、第 2 表に掲げたような従来のロットと対比される。また、上記データはブレンドした混合物を焼成した後、程度のミリング処理した材料に関して得られたものである。再焼成はしていない。これらのロットは蛍光ランプ中で評価したときに粗悪であり、場合により茶色に焼成したケーキをもたらす。V-ブレンドは通常好ましいブレンド技術であるけれども、ロット 2-3 及び 2-14 中に示したように高い光度の蛍光体をもたらさない。

表 1

0.1 重量%のコロイドシリカで配合した蛍光体

ロット	配 合 NH <sub>4</sub> F NH <sub>4</sub> Cl	ブレンド法	焼成時間	温度	粉末重量	蛍光体 強度
1-1	Std	Std	16時間	Std	7.7	5023
1-2	1/2	Std	8時間	Std	8.2	4932
1-3	1/2	Std	8時間	Std	6.4	4978
1-4	Std	Std	8時間	Std	7.6	5115
1-5	Std	Std	8時間	Std	8.1	5109
1-6	Std	Std	8時間	Std	6.1	5070
1-7	1/4	2.12x...	1時間	Std	8.9	5111
1-8	1/2	Std	8時間	Std	6.4	5073
1-9	1/2	Std	1 1/4時間	Std	6.4	4906

Std-標準濃度

DB-ドラムブレンド法

V-V-ブレンド法

1-Std の 1/2

2-Std の 1/4

2.12xStd

第2表

コロイドシリカを用いないで配合した蛍光体

ロット	配合	蛍光体	焼成時間	温度	粉末重量	蛍光体
2-1	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	4326	DB
2-2	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	4599	DB
2-3	NH <sub>4</sub> F	Std	1時間	Std	4419	VB
2-4	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	4664	DB
2-5	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	4820	DB
2-6	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	8.3	DB
2-7	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	9.7	DB
2-8	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	10.6	DB
2-9	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	10.6	DB
2-10	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	10.3	DB
2-11	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	11.5	DB
2-12	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	11.7	DB
2-13	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	12.0	DB
2-14	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	11.9	DB
2-15	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	13.3	VB
2-16	NH <sub>4</sub> F	Std	16時間	Std	10.1	DB

3-7 - 4.9 4367 市販蛍光体  
ラフ(比較)

Aerosil を用いたときに、一層少ないブレンド時間(約16時間から約4時間への低下)で約5000ルーメンを超える再現可能な輝度が達成される。第2表中に前に示したように、Aerosil を用いない16時間のブレンド時間では高い光度の特性を再現的に達成しない。

初期成分混合物にコロイドのシリカを組み込むことはこのシリカを用いないときよりもZn+Mn/Siのモル比の一層大きな適応性をもたらす。

本発明の以前に、Zn+Mn/Siのモル比を1.97に限定して高度の反応性及びランプの良質の明度をもたらす。本発明に従い、コロイドシリカを添加すると、一層大きな範囲の上記モル比が可能になる。例えば、コロイドシリカを用いてZn+Mn/Siモル比が2.02のように2より大きいと、蛍光体をランプ中で試験したときに0時間で5000ルーメンより大きな輝度が達成さ

コロイドシリカの添加はブレンドの緊密性を改善し、ブレンド時間を減じる試験はドラムブレンダーを用いて達成されることが立証される。ブレンド時間は本発明に従いコロイドシリカを用いると、典型的な16時間から約4時間に減じられる。以下の第3表は、ランプの性能に関するAerosilの添加によるドラムブレンド時間の長さを示す。該データはドライブレンドした混合物を焼成した後、軽度のミリング処理した材料に関して得られる。再焼成は行なわない。

第3表

試料	ブレンド時間	粉末重量	0時間の出力 (ルーメン)	コファクタ
3-1	4	6.5	5071	
3-2	8	7.1	5015	
3-3	10	7.4	5042	
3-4	12	7.0	5065	
3-5	14	6.6	5043	
3-6	16	7.2	4928	正規ブレンド時間(比較)

れる。また、輝度はZn+Mn/Siの一層低いモル比、例えば、1.99、1.98、及び1.95でも高い。

コロイドシリカを混合物に組み込む利点は亜鉛とマンガン及びケイ素との反応がコロイドシリカを用いないときの不完全さに対して一層完全になると考えられる。この不完全な反応は焼成した材料における茶系の色彩または蛍光ランプにおける低い光度により指摘される。上記茶色の材料はマンガンと反応していないの酸化亜鉛の存在を含む。

一旦、マンガンで活性化された珪酸亜鉛蛍光体が上記のように、すなわち、成分をブレンドし、焼成しそして再焼成し、場合により軽度のミリング処理をし、水で洗浄し、伊過し、そして乾燥する工程により製造されれば、蛍光体粒子を酸化アルミニウムの連続被覆により被覆しアニールすることができる。この被覆してアニールした蛍光体はアルミナ被覆及びアニールしてない蛍光体に比べて増大した持続または一層長い寿命を示す。

本発明の蛍光体に関係する利点は粒子が独立に連続的な保護被覆で被覆されるときに蛍光体のランプの性能により示される。独立に及び連続的に被覆された蛍光体粒子は、連続的な、粒状でない、相似の酸化アルミニウム被覆を独立の粒子の外側表面に堆積することにより調製される。かかる被覆は例えば、化学気相堆積法または好ましくは流動床中の化学気相堆積法のような被覆方法により適用することができる。

被覆した蛍光体粒子を空気雰囲気中で約700℃〜約850℃の温度で約15分から約20分の時間でアニールする。

焼成と再焼成との工程の間、通常、蛍光体を室温で約60分間から約120分間、好ましくは約90分間でミリング処理することが出来る。このミリング工程は、以前に記載した軽度のミリング工程と区別するために長いミリング処理と呼ばれる。通常、長いミリング操作及び軽度のミリング操作はミリング時間以外は同一の操作である。ミリング処理は当業界で周知の方法により行な

う。ミリング処理はクエン酸中で行なう。再焼成工程の前に長いミリング処理した蛍光体を、通常、洗浄して、濾過し、乾燥しそして分級する。それから、長いミリング処理し再焼成した蛍光体を、前記のように、軽度にミリング処理し、洗浄し、濾過し、乾燥して分級する（仕上げる）。第1図は、焼成工程、長いミリング処理工程、再焼成工程、仕上工程（軽度のミリング処理及び洗浄）並びに最後に被覆工程及びアニール処理工程を含む本発明の方法の好ましい工程概要図である。

長くミリング処理し再焼成した蛍光体を前記のように被覆し又は被覆してアニールすることができる。

本発明の一具体例に従えば、円形の断面積の、光透過性の、封止されたガラス容器から構成される蛍光ランプが提供され、該硝子容器は電極を引き込み線により各々の端部を支持して含み、該引き込み線はマウントシステム中のガラスの絞り部を通過してランプの末端に付加された差し込み口金の

ではない。

#### 実施例1

以下のブレンドを調製する：

	モル比	量 (kg)
ZnO	2.00	282.0
珪酸	1.077	127.152
Aerosil 200	0.0043	0.448
MnCO <sub>3</sub>	0.1217	26.222
		全 435.822

ZnOを除く上記材料を、強化バーを有する40ℓのVブレンダー中に入れ、約20分間ブレンドする。この同じVブレンダー中にZnOを加え、その後約20分間ブレンドした後、約20分間のブレンドによりブレンドを強化した（これはブレンド#1である）。強化バーを有する8クートのVブレンダー中に約2.5kgの上記ブレンド及び以下に示すフラックス（ブレンド#2）を加える。得られたフラックスとの新しいブレンドを強化バーにより約30分間ブレンドする。

	モル比	量 (g)
NH <sub>4</sub> Cl	0.0465	383.0
NH <sub>4</sub> F	0.0040	22.8
WO <sub>3</sub>	0.00116	41.4

容器を、通常のランプ製造技法により蛍光ランプに加工する。

本発明を一層詳細に説明するために以下に実施例を記載するが、それらは本発明を限定するもの



ブレンド#1の約36.237kgを強化バーを有する5ft<sup>3</sup>のVブレンダー中に加え、約10分間ブレンドする。このブレンド混合物にブレンド#2を加え、得られる新規なブレンドを約15分間ブレンドし、更に60分間ブレンドを強化した。これは以下に与えたような配合のブレンドをもたらす。

	モル比
ZnO	2.00
珪酸	1.077
Aerosil 200	0.0043
MnCO <sub>3</sub>	0.1217
NH <sub>4</sub> Cl	0.0465
NH <sub>4</sub> F	0.0040
WO <sub>3</sub>	0.00116

この配合物を連続的に約1250℃の燃焼炉中で焼成し、ろつば毎に約8分間燃焼し(stoked)、そして窯素を充填する。ろつばは蓋付きのアルミナであり、各々、この配合物を約500グラム含む。得られる蛍光体ケーキの外皮を剥ぎ、任意の光沢のない蛍光体材料を除去する。この段階での材料を焼成したケーキ(FC)と呼ぶ。

この焼成したケーキを以下の操作により仕上げと呼ぶ。この材料を実施例1のようにして仕上げる。

### 実施例3

ミリング処理し再焼成した材料を製造するために、実施例1からの材料を最初に長いミリング処理にかける。これをミリング処理時間を約90分間に延長した以外は、仕上げ工程と同様の方法により行なう。その後、この材料を仕上げ工程と同様にして洗浄し、戸過しそして乾燥するが、ふるいにかけない。その後、長いミリング処理した材料を前記のように再焼成する。その後、この材料を前記のように仕上げる。

実施例1、2及び3の蛍光体を以下のようにして被覆してアニールする。

約1500gの蛍光体を、デグサ・インコーポレーテッドから販売されているアルミニウム酸化物Cのような流動化剤約0.05~0.1重量%と一緒に内径80mmの石英管から構成される流動カラム中に充填する。該石英管は分配板として作用する、底に融着したフリット有する。65mmのステ

る。12ガロンのボールミルを、約8~約12kgの焼成ケーキ、約14Lの脱イオン水、及び焼成したケーキ1kg当たり約4gのクエン酸で充填する。このミルはまた3/8インチのアルミナボール94ポンドを含んでおり、約27rpmで約20分間回転して蛍光体を軽度のミリング処理する。軽度のミリング処理した蛍光体を50ガロンのタンクに移し、それぞれ3.0、2.0、1.5、1.0、0.5時間の休止時間を用いて10分間で6回洗浄した。この材料を戸過して約230℃にて約16時間オープンで乾燥する。最後に上記材料を400メッシュのふるいにかけた。

### 実施例2

その後、再焼成した材料を製造するために、上記焼成したケーキ(FC)を約1225℃にて再度焼成し、約8分間~約12分間/ろつばで燃焼する。この焼成において蓋がないろつばを空気中で用い、FC材料をろつば当たり約500gで用いた。材料の外皮を剥ぎ光沢のない蛍光体材料を除去し、この段階の上記材料を焼成ケーキRFC

ステンレス鋼の攪拌機ディスクが石英管の内側に位置されている。攪拌機ディスクは振動混合攪拌機に取り付けられている。攪拌機の底から約50ミクロンのところに、2ミクロンのステンレス鋼のフィルター部材が並列に溶接されており、酸素混合物の拡散機として作用する。攪拌機のディスク自体は石英の分配機の約25mm上方に位置する。およそ11個連続した1/4インチの銅コイル巻き管が石英管の底に位置するフリットのすぐ周りに位置し、1つのコイルは分配機の下にあり、残る10個のコイルは分配板の上にある。更に、冷却コイルと石英管の間に挟まれて改善された熱移動をもたらす約120mmの網箔があり、断熱材が上記銅コイル巻きの上に位置して加熱された管部分及び加熱されていない管部分の間の熱移動を更に減じる。この断熱材は約50mm、1インチの幅、1/2インチの厚さのファイバーファックス(Fiberfax)ロール断熱材から構成されている。ファイバーファックス断熱材の端部は3域リンドベルグ炉の加熱された部分と加熱されていない部分と

の間、すなわち該炉の底と中央域との間のレベルに丁度整合している。炉域は6インチ、12インチ及び6インチの長さであり、針型熱電対が各々の域の中心点に配置されている。最初の二つの炉域は500℃に調製され、最後の域は閉鎖されている。カラム中に充填した蛍光体の量は1500gであり、蛍光体床の高さはおよそ500mmである。蛍光体の流動床CVDアルミナ被覆の運転条件を第I表中に示す。流動床の温度を流動床内の分配板と伸長した床との半分の距離に位置した熱電対により記録する。第2の熱電対を攪拌機と分配板との間に位置する。第I表に記載した温度は実際の被覆操作において測定した最低及び最高温度である。石英カラムの底において分配板を通過するガスは第I表に記載したような流量を有する。バブラーとして1500cc/分の窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、またはそれらの混合物のような不活性ガス、キャリアーとして1800cc/分の不活性ガスを用いる。流動化した蛍光体の床は、不活性ガス流中、蛍光体粒子を浮遊させ

るために不活性ガスを蛍光体粒子を通じて上方に送ることにより形成する。不活性ガスは流動床中で蛍光体粒子を浮遊させることに加入、蒸発したトリメチルアルミニウム用のキャリアーとして作用する。不活性ガスを約30℃の液状のトリメチルアルミニウムを含むバブラーを通じて送り、液状のトリメチルアルミニウムは分配板を通じて流動化した蛍光体床に送られる前に不活性ガス中に蒸発する。揮発したトリメチルアルミニウムが酸素と揮発したトリメチルアルミニウムとの間で起こる反応に十分な温度で酸素に露出されるとき、連続的な保護アルミニウム被覆が個々の蛍光体粒子の表面上に形成される。酸素/不活性ガス混合物としての酸素が、O<sub>2</sub>に関して2500cc/分及びN<sub>2</sub>に関して50cc/分で、振動ディスク上の振動ミキサーのシャフト上に位置する2ミクロンのフィルター部品を通過して流動床中に導入される。被覆時間を第I表中に示す。蛍光体粒子が、一旦、アルミナの連続被覆で被覆されると、アルミナ被覆された蛍光体粉末は9/4インチ(高

さ)×4インチ(幅)×10インチ(長さ)の寸法の石英ポート中に移送される。典型的な粉末の充填量は750gである。ポートは3/2g/分の空気が充填される直径6インチのMAXIBRUTE(商標名)管に挿入される。その後、炉は約1時間で室温からアニール温度まで引き上げられる。アニール温度は粉末中に埋め込まれた校正された熱電対により測定して765℃である。粉末の上記温度を4時間維持させ、その後一晩冷却させる。アニール工程の後、蛍光体を通常の水を基質とした懸濁液の系を用いて20W-T12及び40W-T12ランプ中に被覆する。その後、被覆したランプを加工して完成されたランプにしそして評価する。

第II、III及びIV表は、対照型である2293(Ce,Tb)MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>。蛍光体と比較しつつ、実施例1、2及び3に記載したような一般的操作に従って製造した蛍光ランプに関するデータを示す。

第I表  
流動床法によるアルミナ被覆条件

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量%	床中央	コナツク時間
0.1	401/420	410/434	4時間
0.1	392/460	415/446	3時間45分
0.1	400/418	410/442	3時間30分
0.05	320/410	378/448	4時間7分
0.05	359/448	392/449	4時間7分

\* アルミナ被覆物 C  
\* \* 焼けた温度は実際のコーティング操作の最低及び最高温度である。  
\* \* 充填量-1500g

炭素  
バブラー  
-1500cc/分  
バブラーのキャリアー  
-1800cc/分  
酸素  
-2500cc/分  
酸素のキャリアー  
-50cc/分

第II表	実施例	密度 g/cc	粉末 重量	0時間 ルーメン	100時間 ルーメン	500時間 ルーメン	100-500 時間 ルーメン	100-1000 時間 ルーメン
	セットI (40W/12)							
	対照	78.5	6.37	4913	4773	4704	4689	4689
	1 (再焼成4L)	76.3	8.53	4678	4490	4388	4332	4332
	2 RF	76.1	8.44	4806	4601	4490	4401	4401
	3 MF	76.9	8.17	4938	4698	4598	4615	4615
	セットII							
	対照	78.5	2.97	2008	1919	1872	1854	1854
	3 MF	77.5	4.25	2049	1926	1841	1819	1819
	3 MF	77.3	4.05	2026	1929	1852	1835	1835

対照 - (Ce,Tb)MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

RF - 再焼成した蛍光体

MF - 長いミリング処理を施して再焼成した蛍光体

被覆が適用される前の蛍光体の特性をこれらの同じ試料ロットに関して第III表中に示す。第III表は粒度及び化学的組成に関する粉末のデータを扱う。このデータから、再焼成し且つ長いミリング処理した実施例2及び実施例3の蛍光体はそれぞれともに良好な輝度を示すことがわかる。これらの方法は粒度分布を狭くし（コールター・カウンター技法により測定する低いQD）、特に粗大成分を低下させる（一層高いNS）。粒度はコールター・カウンターまたはBET（一層高い表面積）測定により測定されたようにわずかに減じることがわかる。これらの方法はそれぞれバルクのタングステンのレベルを約610から約520または290重量ppmに低減することをもたらす。最後に蛍光ランプの0時間の出力はセットIに関して被覆していないものでさえわずかに改善されたことがわかる。再ミリング処理し再焼成した蛍光体は、再焼成した蛍光体に比べて、すべてのこれらの結果において改善をもたらす。これらの方法はセットIIの試料に関して示したよう

第II表は「再焼成なし（実施例1）」、「再焼成（実施例2）」及び「ミリング処理及び再焼成（実施例3）」の3つの操作を対照する。この表はアルミナ被覆しそして被覆を適用した後にアニールしたZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn蛍光体に関する蛍光ランプのデータを扱う。このデータから再焼成した蛍光体RF及び長いミリング処理をしそして再焼成した蛍光体MFは、再焼成していない材料に比べて0時間及び100時間並びに1000時間でのランプ操作を通じて優れた光度を示すことを知ることが出来る。実施例2及び3の方法は一層低い粉末重量及びより良好なランプの性質を示す。長くミリング処理し且つ再焼成した蛍光体は最も低い粉末状態で最も高いルーメン出力をもたらす。これらの方法は、セットIIの試料に示したように再現可能であることがわかる。また、再焼成及び長いミリング処理して再焼成した蛍光体により得られた高い100時間の光度及び持続レベルは対照として働く(Ce,Tb)MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>。蛍光体と比較することが出来ることも知るべきである。

にすべての粉末及び蛍光ランプの特性において再現可能であることがわかる。

第 IV 表

	2-メチル-4-メチル- 50%ニトロ	粒度 (μm)	セット I			ラングステ ン- ミ 0 時間	% W 100 時間
BET	SA	QD	NS	W (ppm)			
実施例 1 (再焼成なし)	.21	11.0	0.33	2.5	610	4940	80.0
実施例 2 RF	.23	11.2	0.32	3.5	520	4943	80.7
実施例 3 MF ロット #1	.29	9.6	0.25	4.0	290	5009	74.9
セット II							
実施例 3 MF ロット #2	.26	9.5	0.25	4.0	250	4699	70.6
実施例 3 MF ロット #3	.23	9.4	0.24	4.0	170	4952	80.1

仕上げしている

IV-3: 再焼成した (実施例 2 におけるように)  
が、仕上げしていない

IV-4: 再焼成し (実施例 2 におけるように)、  
仕上げしている

IV-5: 長いミリング処理し仕上げたが、分級  
していない

IV-6: 長いミリング処理し再焼成した (実施例  
3 におけるようにして) が、仕上げして  
いない

IV-7: 長いミリング処理し再焼成し (実施例 3  
におけるようにして)、仕上げた

タングステンを故意に初期のブレンド工程中の  
実施例 1、2 及び 3 の蛍光体に加えて、米国特許  
第 4,728,459 号中に教示されたように主に粒  
子成長を改善し且つ蛍光ランプの持続を改良す  
る。極めて高いタングステンレベルは被覆後に望  
ましくない製品をもたらす。このタングステンの  
レベルは長いミリング処理をして再焼成する工程  
によりかなり減じられそして再焼成工程によりわ  
ずかに減じられる。これらの結果は第 IV 表中に見  
ることが出来る。更にこの点を調査するために、  
第 IV 表は  $Zn_0Si_{10}W_n$  蛍光体のバルク (原子吸光)  
及び表面 (ESCA) の化学的分析を示す。第 IV  
表は上記方法の種々の工程の間の材料及び仕上げ  
た蛍光体の試料を含む。また、理論的な原子 % を  
蛍光体ロットに関する実際の配合を基準にして同  
表中に含める。これらの試料の上記方法に關係す  
る要約説明を以下に示す。

IV-1: 再焼成または長いミリング処理がなく、  
仕上していない

IV-2: 再焼成または長いミリング処理がなく、

第 IV 表

理論値	バルク (原子吸光)		表面 ESCA	
	Mn	W	Mn	W
IV-1	1.625	0.0155	1.625	0.0155
IV-2	1.81	0.0130	4.0	2.1
IV-3	1.78	0.0105	1.3	0.14
IV-4	1.75	0.0113	3.9	2.0
IV-5	1.75	0.0088	1.3	0
IV-6	1.75	0.0101	0.95	0
IV-7	1.78	0.0103	4.7	2.5
	1.67	0.0048	1.0	0.06

第IV表中のデータより、焼成した材料に関して表面のタングステン及びマンガンのレベルが増加したこと（IV-1、IV-3、及びIV-6）並びに仕上げることでこれらの表面濃度を減じることがわかる。これは第III及び第IV表中に示したように特にバルクのタングステンレベルが減じることをもたらす。従って、MF及び低度の再焼成操作は仕上げられた蛍光体においてバルクのタングステンを製品全体に関して蛍光体の有害な効果が観測されないように減じさせ、蛍光体粒子の成長及び持続の利点を利用することを可能にする。

現時点で本発明の好ましいと思われる具体例を示しそして記載してきたが、当業者にとって特許請求の範囲により固定されるような本発明の領域を離れないで種々の変更及び改良をし得る。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施する好ましい方法の工程概要図である。

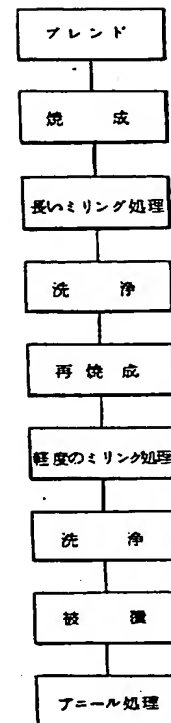


FIG.1

#### 第1頁の続き

⑫発明者	エイ・ゲアリー・シゲイ	米国マサチューセッツ州レキシントン、ファイブアー・レイン8
⑫発明者	トマス・イー・ピーターズ	米国マサチューセッツ州チエルムズフォード、マンスフィールド・ドライブ15
⑫発明者	ロジャー・ビー・ハント	米国マサチューセッツ州メドフィールド、コースウェイ・ストリート238

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**